ChinaXiv合作期刊

第29卷　第2期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 29 No. 2
2015 年 2 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　February 2015

氧化石墨烯的制备和定性定量分析*

赖　奇[1, 2]　罗学萍[2]

1. 攀枝花学院材料学院　攀枝花　617000
2. 攀枝花学院　石墨深加工实验室　攀枝花　617000

摘 要 以鳞片石墨为原料, 采用硫酸和高锰酸钾, 通过化学插层氧化-破碎方法制备了氧化石墨烯(GO), 通过扫描电镜(SEM)、激光粒度分析、红外光谱(FT-IR)、紫外-可见光谱(UV-vis)和原子力显微镜(AFM)等测试手段对所制备的氧化石墨烯进行了分析和表征。结果发现230 nm附近的紫外可见光谱可以把氧化石墨烯与氧化石墨进行区分。结果表明紫外光谱可对氧化石墨烯溶液进行定性分析和定量分析。通过这一方法可获得氧化石墨烯制备的较优条件。机理分析结果表明: 氧化石墨烯的不连续的π-π*共轭体系为主的结构特点是其紫外光谱在230 nm附近产生多个强度不同的吸收峰的原因。

关键词 无机非金属材料, 氧化石墨烯, 定量, 紫外, 机理

分类号 TB321　　　　文章编号　1005-3093(2015)02-0155-06

Qualitative and Quantitative Analysis of Graphene Oxides by UV Spectroscopy

LAI Qi[1, 2**]　LUO Xueping[2]

1. College of Material Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China

2. Deep-processing Laboratory of Graphite, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China

*Supported by Key Laborary Foundation of Sichuan Province in Universities No. 2013002.

Manuscript received July 1, 2014; in revised form July 26, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0812)3374019, E-mail: pzhlaiqi@163.com

ABSTRACT Graphene oxide (GO) was prepared by chemical oxidation-sonicated crushing method with flake graphite, sulfuric acid and potassium permanganate as raw materials. The prepared GO was characterized by means of spectroscopy SEM, laser granulometer, FT-IR, UV-vis and AFM. The results show that the few-layered GO could be differentiated from the multi-layered graphite oxide in a solution of the mixture of the two by observing the variation of the intensity and the profile of absorption peaks around 230 nm in the UV-vis spectroscopy. Based on this phenomenon, the qualitative and quantitative analysis of graphene oxides in the solution can be realized. Thereby the optimal conditions for the preparation of graphene oxide can be obtained. It is proposed that the appearence of multi absorption peaks nearby 230 nm in the UV spectra of GO may be attributed to the existence of a peculiar structure of discontinues π-π* conjugated system in the graphene oxide.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, graphene oxide, quantitative analysis, UV-vis spectroscopy, Mechanism

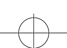
石墨烯(Graphene)是一种由碳原子构成的单层片状结构新材料, 一种由碳原子以sp^2杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜, 只有一个碳原子厚度的二维材料[1]。为了区分石墨烯与石墨, 一般将石墨层低于10层的sp^2杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜称石墨烯, 而将层数大于10层的称石墨。氧化石墨烯则是石墨层表面及内部被氧化[2], 但层数仍低于10层的sp^2杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的薄膜。

可用原子力显微镜或透射电镜测试氧化石墨烯, 属于定性分析, 测试时将溶液中的氧化石墨烯转移到其它载体表面。定量测试只能一片一片的进行, 再通过统计方法间接确定氧化石墨烯的数量。定量测试时也只能取极少量的溶液(一般要求微升数量级)[3-6], 还可能有多片氧化石墨烯垒在一起, 导致测试的溶液其深度代表性极不准确。同时, 其成本比较高。

* 四川省高校重点实验室2013002资助项目。
2014年7月1日收到初稿; 2014年7月26日接收修改稿。

本文联系人: 赖　奇

chinaXiv:202303.00321v1



ChinaXiv合作期刊

石墨烯的应用范围广泛。研究其制备机理及表征方法, 以及氧化石墨烯与石墨烯的物理化学特性, 对于改进其制备技术、深入研究机理有重要的意义[7-10]。本文制备氧化石墨烯并对其进行定性和定量分析。

1 实验方法

1.1 用化学法制备氧化石墨烯(GO)

采用文献[11]中的方法制备制备氧化石墨烯(GO)。在冰水浴环境下将鳞片石墨缓慢加入到硫酸中混合均匀, 在搅拌条件下缓慢加入高锰酸钾, 其用量按石墨质量的倍数计, 分别制备高锰酸钾为石墨质量的12%、50%、100%、200%、250%、300%、350%、400%、450%和500%的氧化石墨样。加入完毕后在冰浴条件下持续搅拌5 h, 然后加入5%的双氧水还原1 h。将反应物经多次水洗直到其pH为7, 然后水洗过滤、晾干即获得氧化石墨。

将氧化石墨配制成悬浮液, 放入超声波粉碎仪进行超声粉碎。破碎完毕后进行离心分离, 以去除下层较厚的氧化石墨。离心试管中的上层溶液即氧化石墨烯(GO)溶液, 根据其高锰酸钾用量分别命名为 SK12、SK50、SK100、SK150、SK200、SK300 和 SK350。

1.2 GO的表征

用紫外-可见光谱仪(上海箐华, 754型)分析试样的光吸收特性。用原子力显微镜(Asylum Research Corporation, MFP-3D-SA)进行分析测试氧化石墨烯片层厚度。用激光粒度分析仪(Marvern, Zetasizer Nano-zs90)分析粒度。用扫描电镜(Hitachi, S4800)观察微观形貌。用红外光谱(Thermo ELECTRON CORPORATION, NICOLET 380)分析相结构。

2 结果和讨论

2.1 氧化石墨烯的紫外可见光谱定性分析

用紫外-可见光谱分析不同高锰酸钾用量时氧化石墨烯的紫外吸收特性, 结果如图1所示。由图1可见, 当氧化剂用量达到石墨用量的350%以上时氧化石墨烯的紫外-可见光谱在230 nm处呈现一个较强的吸收峰, 当氧化剂用量为石墨用量的300%和200%时氧化石墨烯的紫外-可见光谱在230 nm处呈现一个高耸的肩膀峰, 当氧化剂用量为石墨用量的150%时氧化石墨烯的紫外-可见光谱在230 nm处呈现多个较低矮的肩膀小峰, 而当氧化剂用量为石墨用量的100%时氧化石墨烯的紫外-可见光谱在230 nm已无明显吸收峰。这些结果表明, 氧化剂用量对GO溶液的紫外-可见光谱有重要影响, 吸收峰的强度随着氧化剂用量的减少而逐渐减弱。紫外-可见光谱区230 nm处的吸收峰是氧化石墨烯的特征峰, 可作为表征(检测)氧化石墨烯的一个重要指标。

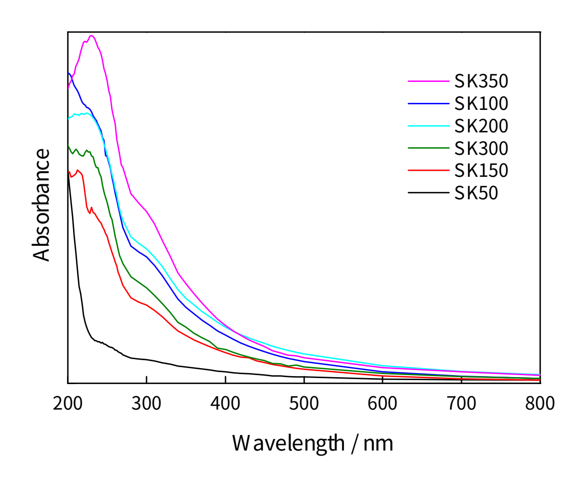


图1 不同高锰酸钾用量时的氧化石墨烯的紫外光谱

Fig.1 UV- vis spectra of graphene oxide solutions prepared in $KMnO_4$ of different mass ratio

在氧化剂用量不同的条件下氧化石墨烯的原子力显微镜观察结果, 如图2所示。图2表明, 在不同条件下制备的氧化石墨烯厚度不同。而随着氧化剂用量的减小, 氧化石墨烯逐渐从约0.8 nm的单层、1.5 nm的双层逐渐增加到4.5 nm的多层以至数十纳米的厚层结构。这与用化学插层法制备的单层石墨烯厚度在0.7-1.6 nm范围内的结果一致[12]。用原子力显微镜对不同层厚的氧化石墨烯进行统计学分析, 可以发现: 当氧化剂用量达到石墨用量的350%以上时制备出的氧化石墨烯主要是单层; 当氧化剂用量为石墨用量的300%时制备出的氧化石墨烯主要是1-3层的氧化石墨烯; 当氧化剂用量达到石墨用量的200%时制备出的氧化石墨烯主要是4层以上的氧化石墨烯[13]。当高锰酸钾用量为石墨量的12%时超声破碎、离心后的溶液为清液, 原子力显微镜观察发现无类似氧化石墨烯的产物。这表明, 氧化剂用量对氧化石墨烯的制备起关键作用[14]。

图3给出了激光粒度仪测试的氧化石墨烯的片层尺寸测试结果。由图3可见, 随着氧化剂用量的不同氧化石墨烯的粒度逐渐变化。当高锰酸钾用量为石墨量的24%时, 激光粒度测试结果为宽的单峰。高锰酸钾用量为石墨量的50%时, 样品宽峰的左方出现另一小峰。当高锰酸钾用量为石墨量的200%时激光粒度测试结果在宽峰的左方的小峰变尖锐, 其强度超过了宽峰。同时, 宽峰的位置向左移动, 表明其尺寸在变小。当高锰酸钾用量为石墨量

chinaXiv:202303.00321v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00321v1

的300%时样品宽峰变窄, 位置继续向左移动, 缩小200 nm−300 nm左右。同时, 粒度分布更为集中。

这一结果与原子力显微镜测试结果一致, 表明氧化剂用量变大导致氧化石墨烯的尺寸变小。但是, 对于具体尺寸, 激光粒度仪测试的结果与原子力显微镜测试结果有一定差异。其可能的原因是, 激光粒度仪测试的是整体的表现而原子力显微镜测试结果是个体表现。

氧化石墨烯是由氧化石墨经超声破碎而获得, 因此对氧化石墨的形貌与结构分析较为重要。图4给出了不同高锰酸钾用量条件下的氧化石墨的片层形貌。由图4可见, 当高锰酸钾用量为石墨量的12%时, 其片层厚度可达5−6 μm。而当高锰酸钾用量为石墨量的350%时, 其片层厚度只约0.5−0.8 μm。随着高锰酸钾用量从低到高, 氧化石墨的片层逐渐变薄。片层的变化导致其在超声前后的尺寸有较大差异, 与其激光粒度仪测试结果一致。这些结果表明, 氧化剂用量是制备单层石墨烯的关键因素。

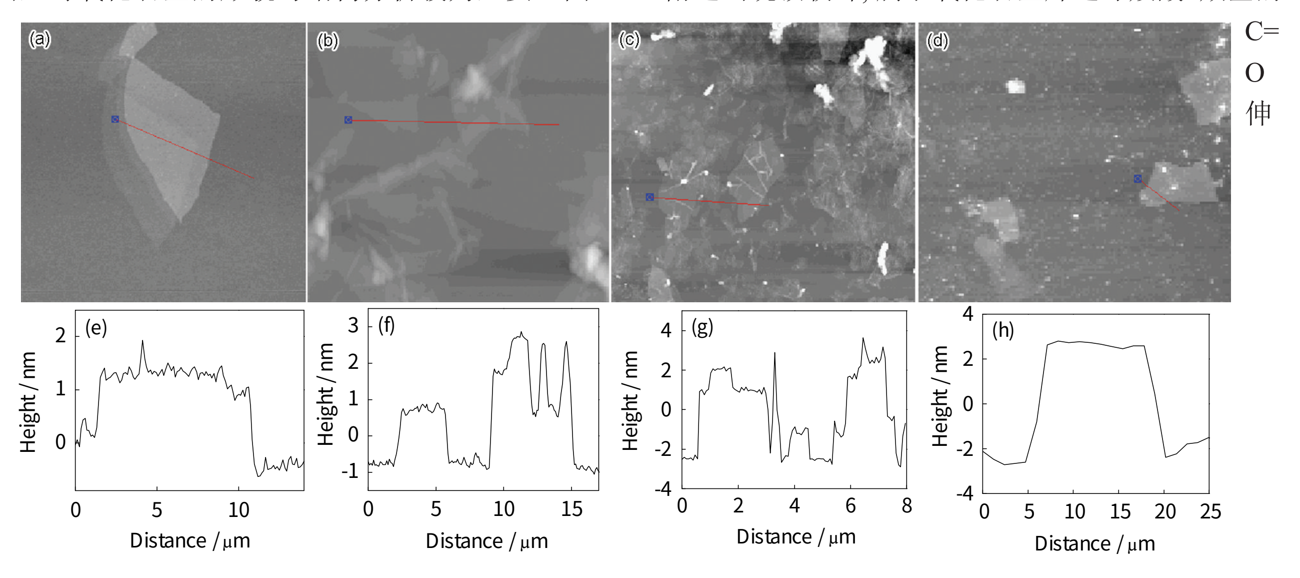


图2 氧化石墨烯的原子力显微镜图(a-d)和高度图(c-h)

Fig.2 AFM imagines of various graphene oxides (a-d) and their height: (a, e-SK450; b, f-SK350; c, g-SK300; d, h-SK200)

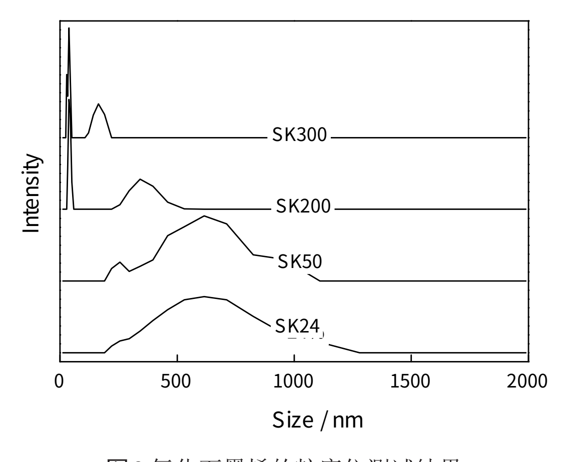


图3 氧化石墨烯的粒度仪测试结果

Fig.3 The size of EG with different ultrasonic time

图5给出了不同氧化剂量条件下的氧化石墨烯的FT-IR光谱。在高频区约3450 cm^{-1}附近, 属于OH的伸缩振动; 在3000~3700 cm^{-1}范围内出现的较宽的谱峰, 来自于氧化石墨烯所吸附的水分子。在2925、2850 cm^{-1}位置附近的吸收峰分别对应氧化石墨烯-CH_2-的弯曲振动。在中频区约1718 cm^{-1}位置附近出现吸收峰, 属于氧化石墨烯边缘羧酸、羰基的C=O伸缩振动; 在约1635 cm^{-1}属于石墨C=C键; 在约1400 cm^{-1}属于氧化石墨烯边缘羧酸C-O的伸缩振动; 在约1100 cm^{-1}附近, 是由醇的C-OH伸缩振动产生的

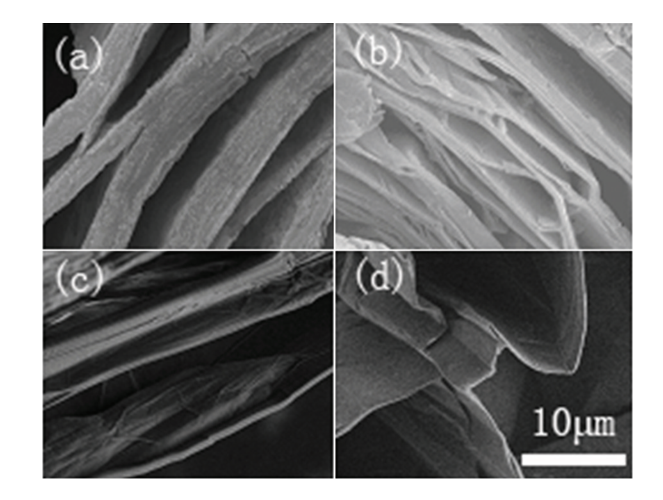


图4 氧化石墨的扫描电镜图

Fig.4 SEM imagines of various graphite oxides (a) SK12, (b) SK50, (c) SK200, (d) SK300

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00321v1

[15]。这些含氧基团的存在说明石墨已经被氧化了，且这些极性基团特别是表面羟基使氧化石墨烯很容易与水分子形成氢键，进而解释了氧化石墨烯具有良好亲水性的原因[16]。红外光谱结果表明：石墨碳在氧化后大π键上的碳原子上产生多种含氧键，如C=O和C-O等，使部分sp^2杂化轨道转变为sp^3杂化轨道。且氧化剂用量越大，含氧基团谱峰越明显。只有当氧化剂用量达到石墨量的200%以上时，含氧基团的谱峰才趋向一致。当氧化石墨在超声波作用下被打散时，由于层间范德华力很小，且插入物的存在使其作用更微弱，超声作用的剪切力使石墨单片层沿C轴方向脱落。同时，石墨单片层的大小又与高锰酸钾用量、超声时间、超声功率及溶剂密切相关。

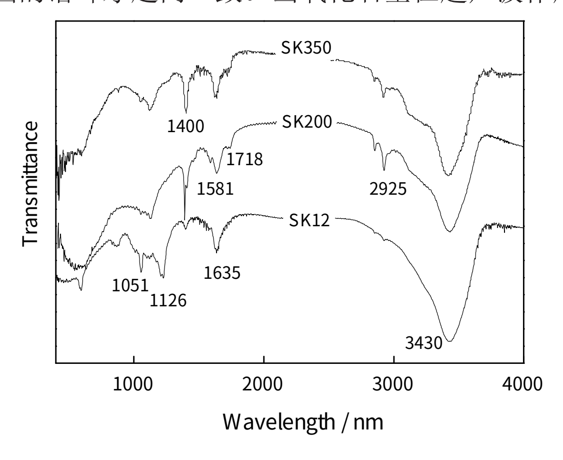


图5 不同氧化剂用量条件下氧化石墨烯的红外光谱

Fig.5 FT- IR spectra of of graphene oxides prepared in $KMnO_4$ of different mass ratio

2.2 氧化石墨烯的定量分析

2.2.1 GO标准溶液的配制与标准曲线的绘制　为了定量分析氧化石墨烯，取SK350氧化石墨配制成悬浮液放入超声波粉碎仪进行超声粉碎。破碎完毕后进行离心分离，将下层较厚的氧化石墨烘干，获得固体沉积量。经减量法由氧化石墨量减去离心管中的烘干后的固体沉积量，间接得到氧化石墨烯的浓度，再将其稀释为原来的1/4，其浓度为浓度1。将部分浓度1的氧化石墨烯溶液再稀释为原来的1/2、1/4和1/8，其浓度分别为2、3和4。将浓度为1、2、3、4的氧化石墨烯溶液，在230 nm波长处分别测定其吸光度，再分别取200 mL上述不同浓度的溶液，将其置于事先称量的250 ml烧杯中，然后置于80℃烘箱中，直至烘干，获得烧杯和氧化石墨烯质量，通过质量与体积关系得到其质量浓度(C)并认定为真实值。然后用紫外可见分光光度计在230 nm波长处根据其质量浓度与吸光度绘制出标准曲线，通过已知的不同浓度与吸光度的对应关系，建立如图6所示的氧化石墨烯溶液的浓度标准曲线。

2.2.2 GO溶液的定量测定　根据上述原理和方法，取新制氧化石墨三份，配制、超声破碎并稀释为紫外光谱仪可测量范围的氧化石墨烯溶液，分别命名为C1、C2和C3，进行相关230 nm紫外光谱测试。并与图6所示的氧化石墨烯溶液的浓度标准曲线进行比对，以得到紫外光谱测量的质量浓度(X)。然后将其蒸干，获得其真实质量浓度(T)，其相对误差为

$$E = \frac{X - T}{T} \tag{1}$$

式中E—误差；X—测得值；T—真实值。测试结果列于表1。

三次实验结果表明，采用紫外光谱测量方法可定性和定量测定氧化石墨烯溶液在230 nm处的波峰和氧化石墨烯，三次实验误差均在6%以内。对氧化石墨烯的应用，这一浓度误差已在可接受范围内。因此，采用本方法可定性和定量测定氧化石墨烯溶液在230 nm处的波峰和氧化石墨烯。该方法成本低，便于测量。

2.3 紫外光谱定量分析的应用

在制备氧化石墨烯的过程中，超声条件至关重

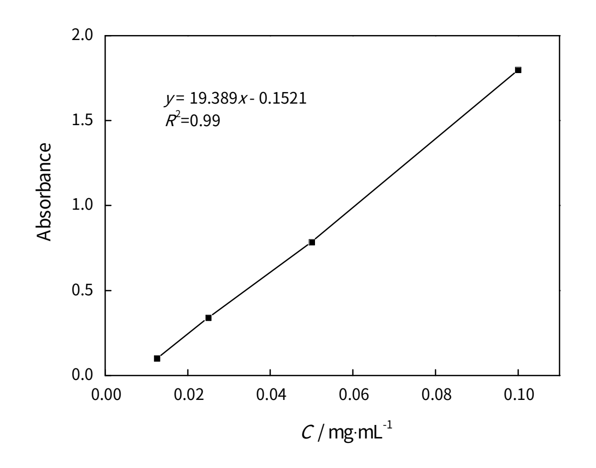


图6 GO的标准曲线

Fig.6 Standard curve of GO

表1 GO溶液的紫外光谱法测量值与真实值的误差

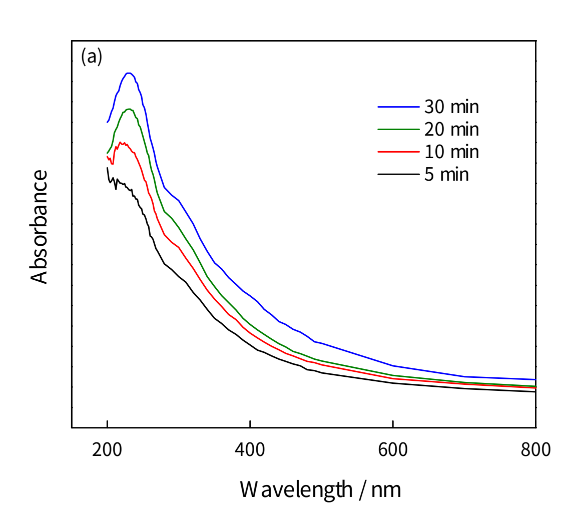
Table 1 Error between the measurement values and real values of GO solution by UV-vis spectroscopy

	Measurement values / $mg\cdot mL^{-1}$	Real values / $mg\cdot mL^{-1}$	Error/%
C1	0.023	0.024	4.2
C2	0.086	0.88	2.3
C3	0.079	0.084	6

ChinaXiv合作期刊

要。超声破碎时间对氧化石墨烯紫外-可见光谱的影响, 如图7a所示。

由图可以看出, 随着破碎时间的增长在紫外光区230 nm处吸收峰的强度增高, 峰形逐渐变窄而突出。这说明: 随着破碎时间的增加更容易获得氧化石墨烯, 其对应破碎时间增加使氧化石墨烯在230 nm处对紫外光的吸收增强; 当时间小于10 min时没有出现吸收峰, 说明破碎时间小于10 min不能获得氧化石墨烯。破碎时间20 min后其氧化石墨烯制备效果基本不变, 与氧化石墨烯溶液的浓度标准曲线对比发现其浓度为0.66 mg·mL^{-1}。破碎功率对氧化石墨烯紫外-可见光谱的影响, 如图7b所示。由图可见, 随着功率的不断增加在紫外光区230 nm处的吸收峰强度逐渐增高, 特别是在400 W时波峰突出, 表明破碎功率越大越容易得到浓度更高、片层更薄的氧化石墨烯。经与氧化石墨烯溶液的浓度标准曲线对比, 功率为400 W时的样品浓度为0.042 mg·mL^{-1}。因此, 用紫外光谱分析法, 即以230 nm附近的紫外光谱吸收为依据, 通过不同制备条件下的产物的定性和定量分析, 得到氧化石墨烯较优制备条件为: 氧化剂用量为石墨用量的350%、超声破碎时间20 min、超声功率400 W。



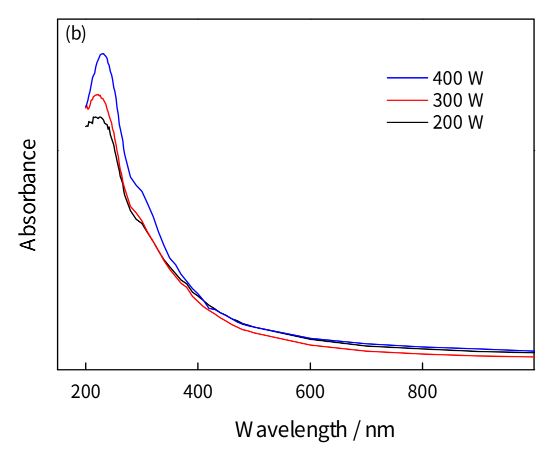


图7　不同破碎时间和不同破碎功率下SK350氧化石墨烯溶液紫外-可见光谱

Fig.7 UV-vis spectra of SK350 graphene oxide solutions prepared at different ultrasonic time (a) and different ultrasonic ultrasonic power

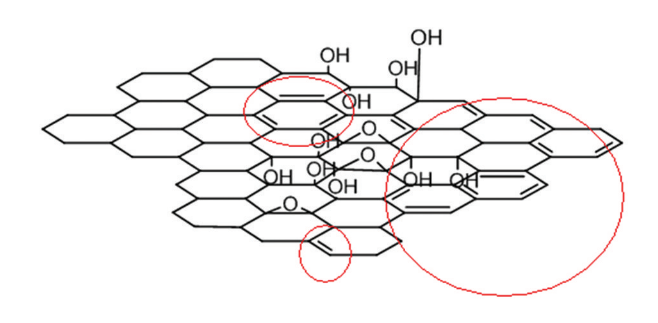


图8 不连续的π键

Fig.8 Discontinous π bonds

2.4 出现分峰的机理

在图1和图7氧化石墨烯的紫外光谱图中均发现光谱在230 nm附近的分峰现象, 可用氧化石墨烯的机理进行分析。当氧化石墨在超声作用下被打散时, 层间范德华力很小且插入物使其作用越微弱, 导致超声作用的剪切力使石墨单片层沿C轴方向脱落, 形成单层或多层氧化石墨烯结构。氧化石墨烯具有π-π*共轭体系为主的结构特点, 使其在230 nm附近产生紫外吸收峰[17, 18]。氧化石墨烯的紫外-可见光谱主要与π-π*共轭体系的两种共轭效应有关: (1)由于石墨碳在氧化后部分sp^2杂化轨道转变为sp^3杂化轨道, 剩余部分的sp^2杂化轨道的共轭效应变得分散, 形成如图8红圈所示的连续或不连续的多个大π键。这表明, 在氧化不充分时氧化石墨烯具有明显的局域态分布特点, 且无序化程度较高。从而表现出如图1中氧化剂用量为石墨用量的100%−350%范围内, 氧化石墨烯的紫外光谱上出现多个吸收峰。(2)不连续的多个大π键与联接在碳原子上的C=O和C-O等基团连接, 这些基团数目不同导致这样的结果: 与石墨烯中sp^2杂化的碳原子相连时, 发色团吸收峰向长波方向移动的幅度不同, 且吸收强度也各不相同。这就导致了在紫外光谱中产生多个吸收峰的位置不同、吸收强度也不同的紫外吸收分峰现象。(3)氧化石墨烯不连续的多个大π键的接合部键合力比原来的sp^2键合力小, 随着超声时间和超声功率的增加不连续的多个大π键逐渐被打开, 形成小的

chinaXiv:202303.00321v1

ChinaXiv合作期刊

氧化石墨烯片。不连续的多个大π键的无序结构减少,使图7中的紫外吸收峰趋向平滑,分峰现象逐渐消失。

3 结　论

以硫酸和高锰酸钾为原料,用化学插层氧化-破碎方法可制备氧化石墨烯。根据氧化石墨烯的紫外吸收特性,紫外-可见光谱区230 nm处的吸收峰是氧化石墨烯的特征峰,可作为氧化石墨烯进行行定性和定量检测的一个重要指标,三次分析实验的误差均在6%以内。石墨在氧化后形成不连续的多个大π键,使氧化石墨烯具有明显的局域态分布特点,且无序化程度较高,从而使氧化石墨烯在在紫外光区的光谱产生多种强度不同的吸收峰。

参 考 文 献

1 Novoselov K S, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, **306**, 666(2004)

2 Dubin S, Gilje S, Wang K, Hall A S, Farrar J, Varshneya R, Yang Y, Kaner R B, A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents, ACS Nano, **4**(7), 3845(2010)

3 Osvath Z, Darabont A, Nemes-Incze P, Horváth Z E, László P Biró, Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates, Carbon, **45**(15), 3022(2007)

4 Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L, Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, Nano Lett., **7**(2), 238(2007)

5 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S, The structure of suspended graphene sheets, Nature, **446** (7131), 60(2007)

6 Z. S. Wu, S. f. Pei, W. C. Ren, D. M. Tang, L. B Gao, B. L. Liu, F. Li, C. Liu, H. M. Cheng, Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition, Adv. Mater., **21**(17), 1756(2009)

7 G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen, M. Chhowalla, Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide, Adv. Mater., **22**(4), 505(2010)

8 Eda G, Chhowalla M, Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics, Adv. Mater., **22** (22), 2392(2010)

9 D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr and R. S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X- ray photoelectron and Micro- Raman spectroscopy Carbon, **47**(1), 145(2009)

10 Mermoux M, Chabre Y, Rousseau A, FT-IR and 13C NMR study of graphite oxide, Carbon, **29**(3), 469(1991)

11 W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, J. Am. Chem. Soc., **80**(6), 1339(1958)

12 Wu Z S, Ren W, Gao L, Liu B, Jiang C, Cheng H M, Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers, Carbon, **47**(2), 493(2009)

13 Q. Lai, S. F. Zhu, X. P. Luo, M. Zou, S. H. Huang, Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides, AIP Advances, **2**, 032143 (2012)

14 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S, Synthesis of graphene-based nanosheets viachemical reduction of exfoliated graphite oxide, Carbon, **45**(7), 1558(2007)

15 Mermoux M, Chabre Y, Rousseau A, FT-IR and 13C NMR study of graphite oxide, Carbon, **29**(3), 469(1991)

16 Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, Nat. Nanotechnol., **3**, 101(2008)

17 Lawrence Verbit, The benzene ring as an optically active chromophore, J. Am. Chem. Soc., **87**(7), 1617(1965)

18 Haruo Hosoya, Jiro Tanaka, Saburo Nagakura, Ultraviolet absorption spectra of monomer and dimer of benzoic acid, J. Mol. Spectrosc., **8**(1-6), 257(1962)

chinaXiv:202303.00321v1

